Beiträge zur Bestimmung

von

Molekulargrössen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

K. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Georg Röss
aus Friedrichshütte bei Iba.

Erlangen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.
1894.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Beckmann.

Promotions-Prüfung am 10. Januar 1894.

Während in den letzten Dezennien sich auf dem Gebiete der organischen Chemie eine rege Thätigkeit entfaltet hat, und zahlreiche Entdeckungen und Aufschlüsse über die Zusammensetzung der organischen Körper nach allen Richtungen zu Tage gefördert sind, haben die Kohlenwasserstoffe, aus welchen die vulgären Paraffine bestehen, nur wenig Beachtung gefunden. Schuld daran mag sein, dass diese Kohlenwasserstoffe, wie schon ihr Name sagt, auf der einen Seite sich durch geringe Reaktionsfähigkeit anderen Körpern gegenüber auszeichnen, und dass auf der anderen Seite ihre Zerlegung, ihre Trennung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

In der älteren chemischen Litteratur begegnen wir zuerst in den Annalen der Chemie einer Arbeit von Bolley [1]), welche sich eingehender mit dieser Materie beschäftigt hat. Nach seinen und nach den Untersuchungen von Reichenbach, welcher das Paraffin entdeckte, sind die Paraffine anzusprechen als natürliche, in der Regel gemischte feste Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_n$, die sich durch Lösen in Alkohol in höher und niedriger schmelzende Produkte zerlegen lassen. Laurent stellte aus dem natürlich vorkommenden Paraffin ein Paraffin dar, dessen Schmelzpunkt bei 33° lag, während Hochstädter aus galizischem Paraffin durch fractionierte Krystallisation einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe erhielt, welcher bei 65° schmolz.

Durch Einwirkung von Chlor gelang es Bolley leicht, Substitutionsprodukte zu gewinnen. Jedoch liess er durch seine Untersuchungen völlig unaufgeklärt, wie sich ein bestimmter fester Kohlenwasserstoff aus der Reihe der Homologen gegen Chlor verhalten würde.

1) Annalen der Chemie, Bd. 106, S. 230.

Im Anschluss an diese Arbeit veröffentlichten Thorpe[1]) und John Young eine gemeinsame Arbeit über die Einwirkung von Hitze und Druck auf die Paraffine; hierbei von der Ansicht ausgehend, auf diese Weise eine Scheidung der einzelnen Kohlenwasserstoffe zu ermöglichen. Beide Forscher brachten zu dem Zweck eine kleine Menge gewöhnliches Paraffin in eine starke Verbrennungsröhre, welche *v*-förmig gebogen war. Die Röhre wurde mit einem dicken Drahtnetz sorgfältig umwickelt und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungsofen seiner ganzen Länge nach mässig erhitzt. Bei entsprechender Regulation der Hitze destillierte das Paraffin sehr rasch über und erstarrte in dem kalten Teile der Röhre. Die Erhitzung wurde unterbrochen und das Paraffin von neuem destilliert. Von einer wirklichen Trennung der Kohlenwasserstoffe konnte jedoch auch hier nicht die Rede sein, da alle erhitzt gewesenen Paraffine noch niedriger schmelzende Kohlenwasserstoffe beigemischt enthalten. In der neueren Zeit veröffentlichte B. Pawlewski[2]) eine kleine Arbeit, die jedoch weniger rein chemisches Interesse in Anspruch nahm, als vielmehr sich darauf beschränkte, die Molekulargrösse des Paraffins festzustellen. Genannter Forscher verwandte zu seinen Untersuchungen das weisse Ozokeritparaffin des Handels, dasselbe zeigte $d_{20} - 0{,}9170$, Schmelzpunkt 61—63. Die mittlere Zusammensetzung betrug 84,86 % Kohlenstoff, 15,0 % Wasserstoff. Bei der Untersuchung dieses Paraffins nach Raoults Gefriermethode in Eisessig, in Benzol und Paraxylol wurden folgende Resultate erhalten.

---

1) Annalen der Chemie, Bd. 165, S. 1.

2) Berichte der Chemischen Gesellschaft, Jahrg. 1890, S. 327.

In der Tabelle bedeutet (E) Eisessig, (B) Benzol, (H) Paraxylol, (L) Lösungsmittel, (C) Erniedrigung, (M) Molekulargewicht, (P) Paraffin.

	L.	P.	C.	M.
E	22,3224	0,0085	0,018	374
E	26,5421	0,0366	0,019	352
E	25,0442	0,0309	0,017	370
B	8,2127	0,0214	0,02	639
B	10,5775	0,0298	0,023	600
B	22,0253	0,1227	0,043	634
B	23,0112	0,1055	0,037	607
B	16,1003	0,0935	0,047	607
B	19,4961	0,1940	0,075	650
B	7,5502	0,0717	0,073	638
H	11,7096	0,1230	0,060	658
H	16,3321	0,2753	0,102	621
B	14,7001	0,3242	0,100	1080
B	21,9093	0,4820	0,095	1136

Aus den erhaltenen Daten zog Pawlewski den Schluss, dass die Molekulargrösse des Paraffins zwischen den Formeln $C_{24}H_{50}$ und $C_{27}H_{56}$ liegt. Da die Molekulargewichtsbestimmung einer einzigen Paraffinsorte, namentlich bei so grossen Abweichungen der Resultate durchaus nicht genügen kann, um hieraus Schlüsse für das Molekulargewicht dieser Kohlenwasserstoffe zu ziehen, so hielt ich es für angezeigt, mit Hülfe der Gefriermethode und Siedemethode das Molekulargewicht der Paraffine einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Bei meinen diesbezüglichen Untersuchungen ging ich aus von drei verschiedenen Handelssorten, die von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogen war und deren Schmelzpunkte bei 42°, 55° und 98° lagen. Das Molekulargewicht der beiden niedrig schmelzenden Paraffine wurde in Benzol sowohl nach der Gefriermethode wie nach der Siedemethode bestimmt und hierbei die in der Tabelle angegebenen Werte gefunden.

Paraffin vom Schmelzpunkt 42°.

Nach der Gefriermethode in Benzol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	13,7025	0,2830	2,06	0,304	363
2		0,4450	3,24	0,474	342
3		0,7005	5,11	0,684	373
4		1,0340	7,52	1,016	371
5		1,515	11,03	1,389	390
6		2,0685	15,08	1,935	389

Nach der Siedemethode in Benzol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	16,1	0,2290	1,42	0,092	412
2		0,3985	2,47	0,175	377
3		0,6190	3,84	0,272	377
4		0,8700	5,40	0,390	369
5		1,0585	6,57	0,462	379
6		1,2345	7,66	0,550	370

Paraffin vom Schmelzpunkt 55°.

Nach der Gefriermethode in Benzol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	16,3	0,1120	0,68	0,082	418
2		0,2530	1,55	0,165	470
3		0,4315	2,64	0,320	413
4		0,5865	3,59	0,43	418
5		0,7297	4,74	0,50	447

Nach der Siedemethode in Benzol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	13,5	0,1415	1,04	0,063	444
2		0,2785	2,06	0,1133	414
3		0,4175	3,09	0,178	463
4		0,5245	3,88	0,248	418
5		0,7095	5,25	0,340	412

Die Molekulargewichtsbestimmung der letzten Paraffinsorte, dessen Schmelzpunkt bei 78° lag, konnte der geringen Löslichkeit halber in Benzol nicht vorgenommen werden. Leicht löslich war dieselbe in siedendem Chloroform und wurde demgemäss die Bestimmung in diesem Lösungsmittel nach der Siedemethode vorgenommen.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	20,71	0,2435	1,17	0,139	309
2		0,4335	2,09	0,247	310
3		0,6285	3,03	0,355	312
4		0,8285	4,00	0,450	325

Versuche, das Molekulargewicht der drei erwähnten Paraffinsorten durch Erniedrigung in Eisessig zu bestimmen, scheiterte an der geringen Löslichkeit in dem Lösungsmittel.

Durch Extraktion mit Aether und Petroläther wurde aus dem hoch schmelzenden Paraffin ein Kohlenwasserstoff gewonnen, dessen Schmelzpunkt bei 93° lag. Die von diesem Körper ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. Analyse 13,20 H 86,16 C
II. Analyse 14,34 H 84,36 C
III. Analyse 13,23 H 86,25 C
IV. Analyse 14,18 H 85,86 C.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers wurde in Benzol nach der Siedemethode vorgenommen.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	15,55	0,2890	1,86	0,057	870
2		0,451	2,90	0,10	774
3		0,6790	4,36	0,142	821
4		0,6979	4,48	0,145	821
5		0,9104	5,85	0,23	781
6		1,1534	7,41	0,25	792

Während ich im vorhergehenden darauf bedacht war, einen möglichst hoch schmelzenden Körper zu isolieren und dessen Molekulargewicht festzustellen, suchte ich aus einem mir inzwischen von Herrn Dr. Prätorius gütigst zur Verfügung gestellten Paraffin aus Galizien, welches bei 72° schmolz, einen Körper zu gewinnen, dessen Schmelzpunkt möglichst niedrig lag. Zu diesem Zwecke schüttelte ich das Ausgangsmaterial bei einer Temperatur von 17,50 längere Zeit mit Aether. Aus dem Filtrat erhielt ich durch mehrmaliges Abdunsten ein Paraffin vom Schmelzpunkt 35°.

Versuche, den Schmelzpunkt noch weiter herunterzudrücken, hatten leider keinen Erfolg, da die beim Abdunsten des Aethers sich ausscheidende Masse bei der Filtration auf dem Filter sofort wieder schmolz. Die von letzterem Paraffin ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. Analyse 11,79 H 84,33 C
II. Analyse 14,34 H 85,32 C
III. Analyse 13,79 H 85,69 C
IV. Analyse 13,72 H 85,57 C.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers wurde nach der Gefriermethode in Benzol ausgeführt.

Nr.	Lösungsw.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,1083	0,2710	1,34	0,202	333
2		0,6830	3,39	0,510	333
3		0,8650	4,30	0,660	325
4		1,240	6,16	0,95	324

Beim Behandeln des gleichen Paraffins mit Petroläther in der angeführten Weise resultierte zunächst ein Paraffin, dessen Schmelzpunkt bei 48° lag und durch allmähliches Abdunsten ein Körper, welcher bei 45° schmolz.

Von diesen Kohlenwasserstoffen habe ich jedoch keine Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ausführen können, da die Ausbeute zu gering war. Da es mir von Interesse schien, die Molekulargewichte des bei 35° schmelzenden Paraffins mit denjenigen des Paraffinum liquidum Ph. III vergleichen zu können, so bestimmte ich auch das Molekulargewicht dieser Substanz. Zu diesem Zweck wurde das Paraffinum liquidum durch Erhitzen auf 100° und unter Durchleitung eines Luftstroms zunächst vollständig von Wasser befreit und die Bestimmung in Benzol nach der Gefriermethode vorgenommen.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	14,9385	0,2420	1,62	0,230	352
2		0,5560	3,72	0,497	374
3		1,016	6,80	0,870	398
4		1,494	10,00	1,225	408
5		2,006	13,42	1,600	419
6		2,711	18,14	2,180	416

Durch meine Untersuchungen über die Molekulargewichte der Paraffine konnte ich feststellen, dass die von Pawlewski gefundenen Zahlen viel zu hoch ausgefallen. Selbst bei demjenigen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt bei 93° lag, war das Molekulargewicht bedeutend niedriger als das von Pawlewski für einen bei 61 bis 63° schmelzenden Kohlenwasserstoff angegebene. Bestimmungen in Eisessig waren, wie ich auch schon erwähnt, der geringen Löslichkeit halber nicht möglich. Der durch Extraktion mit Petroläther erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 93° konnte als ein einheitlicher Körper angesprochen werden, da durch Umkrystallisation in Benzol und Petroläther keine Aenderung im

Schmelzpunkt eintrat. Auffallend war, dass bei den Molekulargewichtsbestimmungen der einzelnen Kohlenwasserstoffe, nicht, wie man hätte annehmen sollen, mit steigendem Schmelzpunkt auch eine Zunahme des Molekulargewichts sich ergab.

Rosenölstearopten.

Ein glücklicher Umstand ermöglichte es, auch den festen Bestandteil des deutschen Rosenöls, welcher nach Flückiger ebenfalls ein Paraffinkohlenwasserstoff ist, zur Untersuchung heranzuziehen. Dem Entgegenkommen der Firma Schimmel & Comp. (Inh. Gebr. Fritzsche) in Leipzig verdanke ich eine grössere Menge Rohstearopten, welches aus deutschem Rosenöl sich abgeschieden hatte. Um das Stearopten von dem ihm noch anhaftenden Oele zu befreien, wurde dasselbe in Aether aufgelöst, mit Alkohol ausgefällt und auf einem Filter gesammelt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol resultierte ein Körper, dessen Schmelzpunkt bei 42,5° lag. Das bisher vermutungsweise angenommene Molekulargewicht beträgt nach einer in Benzol ausgeführten Bestimmung:

Nach der Gefriermethode.

Erste Bestimmung.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	22,2	0,175	0,788	0,135	291
2		0,4535	2,04	0,360	283
3		0,6690	3,013	0,520	289
4		0,8360	3,76	0,6350	296
5		1,011	4,55	0,786	289
		Zweite Bestimmung.			
1	20,0	0,165	0,825	0,140	294
2		0,462	2,31	0,390	296
3		0,686	3,43	0,610	281
4		1,01	5,05	0,901	280
5		1,282	6,41	1,120	286

Die Elementaranalyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

I. Analyse 14,12 H 85,86 C
II. Analyse 14,19 H 85,82 C.

Die prozentische Zusammensetzung und die Molekulargewichte würden zu der Annahme stimmen, dass wir im Rosenölstearopten ein Hexadecan $C_{16}H_{34}$ haben. Indessen liegt überhaupt eine einheitliche Verbindung nicht vor. Durch fortgesetztes Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol konnte aus diesem bei 42,5° schmelzendem Stearopten ein höher schmelzendes Stearopten gewonnen werden. Da jedoch die Ausbeute eine sehr geringe und der erhaltene Körper ebenfalls nicht einheitlich war, so stand ich von weiteren Versuchen ab.

Weinsäure und deren Veränderung beim Erhitzen.

Nach Fremy[1]) beobachtete zuerst Braconnot, dass die Weinsäure bis zu einer mässigen Temperatur erhitzt, eine eigentümliche Veränderung erleidet, wodurch sie ihre charakteristischen Eigenschaften verliert und diese so veränderte Säure nach einer gewissen Zeit ihre ursprüngliche Eigenschaft wieder erlangen kann. Fremy, welcher diese Thatsache eingehender verfolgte, fand, dass durch Erhitzung der Weinsäure ein allmählicher Wasserverlust stattfindet, und bezeichnete die bei bestimmten Temperaturen erhaltenen Produkte mit Metaweinsäure, Tartral- und Tartrelsäure.

Nach seinen und Schiff's Angaben stellte ich obengenannte Säuren behufs Feststellung ihrer Molekulargewichte in folgender Weise dar. Die Metaweinsäure wurde erhalten durch Schmelzen der gewöhnlichen Weinsäure und durch Ausgiessen der geschmolzenen Masse auf einer Porzellanplatte. Bei Darstellung der Tartralsäure wurde Weinsäure im Oelbade auf 170° erhitzt und die Operation erst dann beendigt, nachdem ich die Gewissheit hatte, dass einerseits die Weinsäure grösstenteils in Tartralsäure umgewandelt

1) Annalen der Pharmazie, Bd. 29, S. 142.

war, welche mit Kalk ein im Wasser lösliches Salz giebt, andererseits noch keine Tartrelsäure entstanden war, welche sich dadurch kennzeichnet, dass sie in essigsaurer Kalklösung einen Niederschlag hervorruft. Da in Bezug auf Darstellung der Tartrelsäure beide genannten Forscher keine genaueren Angaben gemacht haben, so stellte ich dieselbe in der Weise dar, dass Weinsäure über freiem Feuer bis zum Schmelzen und Aufblähen der Masse erhitzt wurde. Um etwa gebildetes unlösliches Weinsäureanhydrid zu entfernen, wurde die Masse mit Weingeist aufgenommen, filtriert und aus dem Filtrat durch Abdunsten des Alkohols die reine Tartrelsäure erhalten. Besonders der Umstand, dass, wie Fremy und Schiff angaben, diese Säuren charakteristische Salze bilden, liess vermuten, dass dieselben auch in wässeriger Lösung bestehen, und wurden demgemäss die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Wasser vorgenommen. Die Bestimmungen nach der Siedemethode erfolgten in Alkohol. Die hiebei erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Metaweinsäure.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,220	1,10	0,135	154
2		0,470	2,35	0,270	165
3		0,632	3,16	0,385	155
4		0,850	4,25	0,470	171
5		1,017	5,085	0,570	169
		Kontrollversuch.			
1		0,128	0,64	0,08	152
2		0,266	1,33	0,160	157
3		0,492	2,46	0,292	160
4		0,632	3,16	0,373	160
5		0,753	3,76	0,464	154

Nach der Siedemethode in Alkohol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	15	0,234	1,56	0,080	224
2		0,447	2,98	0,166	206
3		0,624	4,16	0,246	194
4		0,861	5,74	0,338	195
5		1,185	7,90	0,468	194
		Kontrollversuch.			
1	20	0,235	1,175	0,060	225
2		0,532	2,66	0,145	210
3		0,785	3,92	0,232	194
4		1,280	6,4	0,380	193
5		1,752	8,76	0,521	193

Eine zum Vergleich in Wasser nach der Gefriermethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung der gewöhnlichen Weinsäure ergab folgende Werte:

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,455	2,27	0,325	133
2		0,678	3,39	0,475	135
3		0,863	4,315	0,615	133
4		1,040	5,20	0,725	136
5		1,230	6,15	0,900	129

Die geringen Verschiedenheiten zwischen den Molekularwerten der gewöhnlichen Weinsäure und der Metaweinsäure deuten darauf, dass in wässriger Lösung leicht Rückbildung von Weinsäure erfolgt.

Tartralsäure.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,274	1,37	0,138	188
2		0,492	2,46	0,230	203
3		0,695	3,47	0,320	206
4		0,942	4,71	0,435	205
5		1,148	5,74	0,500	218
		Kontrollbestimmung.			
1		0,196	0,98	0,10	186
2		0,315	1,57	0,148	202
3		0,443	2,21	0,198	212
4		0,632	3,16	0,285	210
5		0,683	3,41	0,300	216

Nach der Siedemethode in Alkohol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	15	0,136	0,90	0,032	325
2		0,333	2,22	0,088	290
3		0,512	3,41	0,155	253
4		0,771	5,14	0,248	238
5		1,106	7,37	0,372	227
		Kontrollbestimmung.			
1	20,0	0,232	0,26	0,052	256
2		0,458	2,29	0,1	263
3		0,88	4,4	0,212	238
4		1,362	6,81	0,342	228
5		1,582	7,91	0,412	220

Die Bestimmung der Tartralsäure ergab Werte, die schon beträchtlich höher lagen, als die der Weinsäure. Man kann

daraus entnehmen, dass bei der Tartralsäure eine stärkere Aggregation der Molekeln stattgefunden hat als bei der Metaweinsäure.

Tartrelsäure.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20	0,115	0,575	0,040	273
2		0,403	2,01	0,110	348
3		0,679	3,39	0,190	339
4		0,895	4,47	0,240	354
5		1,11	5,55	0,322	327
		Kontrollbestimmung.			
1		0,111	0,555	0,035	301
2		0,297	1,485	0,085	331
3		0,593	2,965	0,165	341
4		0,734	3,67	0,200	348
5		0,849	4,245	0,228	353

Nach der Siedemethode in Alkohol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	20	0,228	1,14	0,035	374
2		0,625	3,12	0,095	378
3		0,721	3,60	0,112	370
4		0,954	4,77	0,152	360
5		1,380	6,90	0,215	369
		Kontrollbestimmung.			
1		0,185	0,925	0,028	379
2		0,551	2,75	0,085	372
3		0,728	3,64	0,11	380
4		0,841	4,20	0,134	360
5		1,24	6,20	0,200	356

Das Molekulargewicht der Tartrelsäure beträgt nach vorstehenden Bestimmungen das doppelte des Molekulargewichtes der gewöhnlichen Weinsäure. Dieselbe scheint somit von den drei untersuchten Erhitzungsprodukten der Weinsäure die stärkste Aggregation der Molekeln in wässeriger Lösung zu besitzen. Bei den Bestimmungen in Wasser machte ich die Beobachtung, dass bei längerem Stehen der wässerigen Lösungen der Metaweinsäure, der Tartral- und Tartrelsäure bei erneuerter Bestimmung eine merkliche Abnahme des Molekulargewichtes erfolgte. Ein Beweis für die Annahme der im Eingang erwähnten Forscher, dass die betreffenden Erhitzungsprodukte der Weinsäure in Berührung mit Wasser das Bestreben zeigen, durch Wasseraufnahme sich wieder in die gewöhnliche Weinsäure zurückzuverwandeln. Aus den Tabellen geht ferner hervor, dass die Molekulargewichte sämmtlicher drei Säuren in Alkohol höher liegen als in Wasser. Dieses höhere Molekulargewicht in Alkohol mag vielleicht darin seine Erklärung finden, dass bei der Bestimmung genannter Säuren in Wasser der oben erwähnte allmähliche Rückgang in die gewöhnliche Weinsäure seinen störenden Einfluss geltend macht.

Rohrzucker und dessen Veränderungen beim Erhitzen.

Aehnlich wie bei der Weinsäure entstehen auch beim Erhitzen des Rohrzuckers neue Produkte. Dieselben sind zuerst von Peligot[1]) dargestellt und genauer untersucht worden. Jedoch liegen die Temperaturgrade, die er zur Erzielung der einzelnen Verbindungen für nötig hält, neueren Angaben zufolge etwas hoch. Nach dem Handbuch von Beilstein schmilzt der Rohrzucker bei einer Temperatur von 160°, dabei unter Wasserverlust in Gerstenzucker übergehend. Wird Rohrzucker im Oelbade längere Zeit bei einer Temperatur von 160° erhitzt, so tritt eine Zersetzung in

1) Annalen der Pharmazie, Bd. 30, S. 69.

Traubenzucker und in Laevalosan ein $C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5$. Bei einer Steigerung der Hitze im Oelbade auf 200 bis 220° verwandelt sich der Rohrzucker unter Abgabe von Wasser und Entwickelung eigentümlich riechender Dämpfe in eine braune hygroskopische nicht mehr süss schmeckende Masse, Caramel. Die auf eben erwähnte Weise dargestellte Erhitzungsprodukte des Rohrzuckers ergaben bei der Molekulargewichtsbestimmung in Wasser nach der Gefriermethode folgende Werte.

Gerstenzucker.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20	0,450	2,25	0,147	290
2		0,780	3,90	0,262	282
3		0,9015	4,50	0,294	291
4		0,985	4,92	0,322	290
5		1,255	6,275	0,416	286
		Kontrollbestimmung.			
1		0,131	0,655	0,060	207
2		0,449	2,24	0,145	294
3		0,775	3,87	0,252	292
4		1,132	5,66	0,360	298
5		1,632	8,16	0,505	307

Aus den bei der Molekulargewichtsbestimmung des Gerstenzuckers erhaltenen Werten scheint hervorzugehen, dass wirklich eine teilweise Zersetzung in kleinere Molekeln statthat.

Das bei 160° längere Zeit erhitzte Produkt des Rohrzuckers ergab bei der Bestimmung in Wasser nach der Gefriermethode folgende Werte:

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	20,0	0,229	1,145	0,065	334
2		0,679	3,395	0,180	358
3		1,014	5,07	0,260	370
4		1,282	6,41	0,320	374
5		1,704	8,52	0,435	372
		Kontrollbestimmung.			
1		0,207	1,035	0,055	357
2		0,523	2,615	0,138	360
3		0,934	4,67	0,238	372
4		1,125	5,625	0,285	375

Hier übersteigen die gefundenen Molekulargewichte das berechnete Molekulargewicht des Rohrzuckers (342) um ein geringes. Die Aggregation der Molekeln muss also hier zugenommen haben. Ausserdem scheinen die geringen Verschiedenheiten zwischen dem berechneten Molekulargewicht des Rohrzuckers und dem gefundenen darauf hinzudeuten, dass im vorliegenden Falle keine einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch vorliegt.

Caramel.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,426	2,13	0,070	578
2		0,800	4,0	0,125	608
3		1,177	5,88	0,190	585
4		1,449	7,245	0,220	625
5		1,577	7,86	0,240	622

Die Molekulargewichtsbestimmung des Caramel ergab, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich ist, Zahlen, die bedeutend höher liegen als das berechnete Molekulargewicht

des Rohrzuckers. Derselbe scheint somit von den drei Erhitzungsprodukten des Rohrzuckers die grösste Aggregation der Molekeln in wässeriger Lösung zu besitzen. Während ich bei den ersten Erhitzungsprodukten des Rohrzuckers nach längerem Stehen in wässeriger Lösung eine Aenderung des Molekulargewichtes feststellte, blieb dasjenige des Caramel selbst nach Verlauf einiger Tage konstant. Letzteres Erhitzungsprodukt scheint somit nicht im Stande zu sein, durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen.

Bestimmung des Molekulargewichtes mehrerer Aldehydammoniake und des Metaldehyds.

Acetaldehydammoniak. 61.

Frühere Bestimmungen des Acetaldehydammoniaks von Beckmann[1]) gaben mir Veranlassung, das Molekulargewicht des genannten Aldehydammoniaks einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen und der Bestimmung des Acetaldehydammoniaks noch die Molekulargewichtsbestimmungen einiger anderer Aldehydammoniake hinzuzufügen.

Acetaldehydammoniak wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Aldehyd. Durch Auswaschen mit Aether wurde derselbe gereinigt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Wasser nach der Gefriermethode ergab folgende Werte:

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	16,15	0,0695	0,430	0,05	163
2		0,8595	5,321	0,06	168
3		1,1780	7,29	0,08	173
4		2,1430	13,269	0,145	173
5		2,2990	14,23	0,16	169

Dieselben Werte erhielt Beckmann bei der Bestimmung in Wasser. In Benzol war, wie Beckmann fest-

1) Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. II, S. 715.

stellte, eine Bestimmung nicht möglich, da das Aldehydammoniak von dieser Flüssigkeit nicht gelöst wurde. Ebenso wenig war eine Bestimmung in Eisessig möglich, da derselbe bei allen Konzentrationen in die Komponenten gespalten wurde. Bei meinen Lösungsversuchen fand ich, dass für die Bestimmung nach der Siedemethode das Methylal eine sehr geeignete Flüssigkeit war und wurden demzufolge die Bestimmungen sämmtlicher von mir untersuchten Aldehydammoniake in diesem Lösungsmittel vorgenommen.

Acetaldehydammoniak. 61.

Nach der Siedemethode in Methylal.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	20,0	0,2605	1,302	0,162	160
2		0,3850	1,925	0,242	159
3		0,4890	2,445	0,320	152
4		0,6290	3,145	0,418	150
		Kontrollbestimmung.			
1		0,197	0,985	0,155	127
2		0,287	1,435	0,222	129
3		0,332	1,66	0,240	138
4		0,563	2,815	0,460	140
5		0,728	3,64	0,502	145

Das Molekulargewicht des Aldehydammoniaks lag, wie aus vorstehenden Zahlen ersichtlich, bei der Bestimmung in Methylal nach der Siedemethode nur wenig niedriger als in Wasser.

Oenantholammoniak. 131.

Dasselbe wurde dargestellt durch Schütteln von wässerigem Ammoniak mit Oenanthol im Ueberschuss. Da hierbei starke Wärmeentwicklung eintrat, musste das Gemisch stark abgekühlt werden. Das sich als ölartige Flüssigkeit ab-

scheidende Oenantholammoniak wurde im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt und im Exsiccator so lange über Schwefelsäure stehen gelassen, bis er vollständig wasserfrei war. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol nach der Gefriermethode, in Methylal nach der Siedemethode vorgenommen.

Nach der Gefriermethode in Benzol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,296	1,48	0,140	528
2		0,463	2,315	0,200	526
3		0,7425	3,7120	0,350	530
4		0,9985	4,992	0,468	533
5		1,241	6,20	0,578	536
		Kontrollbestimmung.			
1		0,247	1,23	0,120	514
2		0,442	2,21	0,210	526
3		0,695	3,475	0,323	537
4		0,8953	4,47	0,424	527
5		1,082	5,41	0,510	530

Nach der Siedemethode in Methylal.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erhöhung	Molekulargew.
1	16,8	0,4955	2,949	0,135	436
2		1,0535	6,270	0,265	473
3		1,4875	8,854	0,381	464
4		1,9565	11,645	0,505	461
5		2,282	13,58	0,585	464
		Kontrollbestimmung.			
1	20,0	0,5842	2,92	0,135	432
2		0,856	4,28	0,187	457
3		1,020	5,10	0,226	451
4		1,365	6,82	0,295	462
5		1,752	8,76	0,348	451

Aus der starken Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Molekulargewicht scheint hervorzugehen, dass beim Oenantholammoniak in beiden Lösungsmitteln Complexe vorhanden sind, welche aus drei bis vier einfachsten Molekeln bestehen.

Hydrobenzamid. 298.

Diese Verbindung wurde dargestellt durch längeres Stehenlassen eines Gemisches aus gleichen Teilen Benzaldehyd und wässerigem Ammoniak. Die nach einigen Tagen erhaltenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode in Benzol vorgenommen, nach der Siedemethode in Methylal.

Nach der Gefriermethode in Benzol.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,1040	0,52	0,090	288
2		0,2310	1,155	0,200	288
3		0,3120	1,560	0,275	283
4		0,565	2,82	0,498	283
5		0,775	3,875	0,652	297
		Kontrollbestimmung.			
1		0,1285	0,642	0,112	286
2		0,384	1,92	0,325	295
3		0,465	2,325	0,400	290
4		0,665	3,325	0,587	283
5		0,862	4,31	0,759	283

Nach der Siedemethode in Methylal.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20	0,106	0,53	0,048	241
2		0,274	1,37	0,108	253
3		0,385	1,925	0,173	222
4		0,709	3,545	0,268	264
5		0,8875	4,437	0,323	274

Während Hydrobenzamid in Methylal ein niedrigeres Molekulargewicht als das berechnete ergab, stimmten in Benzol beide Werte annähernd mit einander überein.

Metaldehyd.

Im Anschluss an die Bestimmungen der Molekulargewichte genannter Aldehydammoniake bestimmte ich sodann das Molekulargewicht des Metaldehyd. Derselbe, eine Polymerisation des Acetaldehyd, wurde dargestellt aus dem Paraldehyd. Paraldehyd wurde zunächst unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und hierauf der Paraldehyd zunächst in reinen Acetaldehyd verwandelt. Nach dem Einleiten einiger Blasen schwefliger Säure in den erhaltenen Acetaldehyd und starker Abkühlung durch ein Kältegemisch, schied sich der Metaldehyd in Gestalt schöner weisser Nadeln ab. Durch Filtration wurden die Nadeln auf einem Filter gesammelt und mit Aether gereinigt. Ueber die Molekulargewichtsbestimmung hat bereits Zecchini[1]) eine kleine Arbeit veröffentlicht. Bei meinen Versuchen gelangte ich jedoch zu ganz anderen Resultaten als ersterer Forscher. Während Zecchini nach Bestimmungen in Phenol Werte fand, welche für den Metaldehyd die Formel $(C_2H_4O)^3$ ergaben, fand ich, wie aus nachfolgenden Tabellen ersichtlich, in demselben Lösungsmittel ganz andere Werte. Nach der ersten Bestimmung betrug das Molekulargewicht das anderthalbfache von dem berechneten Molekulargewicht des Aldehyds; nach der zweiten Bestimmung das vierfache [2]). Ebensowenig konnte ich feststellen, dass nach Bestimmungen in Alkohol dem Metaldehyd die Formel $(C_2H_4O)_6$ zuzusprechen sei, da ich bei meinen Bestimmungen in Weingeist trotz mehrmaliger Wiederholungen zu Zahlen gelangte, welche nicht verwendbar waren.

---

1) Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. XII, S. 499.

2) Worauf diese Abweichungen beruhen, ist noch durch weitere Versuche festzustellen.

Metaldehyd.

Nach der Gefriermethode in Phenol.

Erste Bestimmung.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20	0,050	0,25	0,253	69
2		0,110	0,55	0,638	60
3		0,235	1,175	1,608	51
4		0,322	1,61	2,233	50
5		0,397	1,985	2,833	49
		Kontrollbestimmung.			
1	21,0	0,078	0,370	0,407	63
2		0,133	0,633	0,690	64
3		0,250	1,19	1,642	50
4		0,344	1,638	2,260	50
5		0,465	2,214	2,668	58
		Zweite Bestimmung.			
1	15	0,032	0,213	0,095	157
2		0,097	0,646	0,280	161
3		0,314	2,09	0,872	168

Bestimmung der Molekulargewichte einiger Aldehydnatriumbisulfidverbindungen und des elektrischen Leitungsvermögens dieser Salze.

Die leichte Darstellbarkeit der Aldehydnatriumbisulfitverbindungen veranlassten mich, auch diese Verbindungen auf ihre Molekulargewichte zu prüfen.

Dargestellt wurden diese Salze durch Mischen von Natriumbisulfitlösung mit dem betreffenden Aldehyd im Ueberschuss. Durch längeres Auswaschen mit Aether wurden die entstandenen Salze gereinigt und der richtige Natriumgehalt durch die quantitative Analyse ermittelt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Wasser nach der

Gefriermethode ausgeführt und hierbei die in den Tabellen angegebenen Werte erhalten.

Oenantholnatriumbisulfit. 246.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,2	0,309	1,529	0,225	129
2		0,542	1,344	0,405	125
3		0,759	3,757	0,555	128
4		1,055	5,22	0,775	128
		Kontrollbestimmung.			
1		0,1375	0,680	0,112	116
2		0,2715	1,344	0,215	118
3		0,6085	3,01	0,465	123
4		0,9515	4,71	0,720	125
5		1,0965	5,42	0,838	124

Valeraldehydnatriumbisulfit. 199.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,131	0,655	0,103	120
2		0,292	1,46	0,216	128
3		0,4395	2,197	0,318	131
4		0,6240	3,12	0,446	132
5		0,8260	4,13	0,598	131
		Kontrollbestimmung.			
1	17,5	0,137	0,782	0,142	104
2		0,369	2,10	0,370	108
3		0,548	4,15	0,550	108
4		0,734	5,21	0,740	107
5		0,9090	6,27	0,950	103

Benzaldehydnatriumbisulfit. 219.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,1415	0,707	0,130	108
2		0,2665	1,332	0,232	109
3		0,4565	2,282	0,390	111
4		0,543	2,71	0,480	107
5		0,725	3,62	0,660	104
		Kontrollbestimmung.			
1		0,1335	0,669	0,120	105
2		0,2770	1,385	0,245	107
3		0,4465	2,232	0,385	110
4		0,6630	3,315	0,565	111
5		0,8910	4,455	0,755	112

Zimmtaldehydnatriumbisulfit. 236.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsm.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	15,0	0,196	1,30	0,235	108
2		0,286	1,90	0,325	111
3		0,406	2,70	0,450	114
4		0,491	3,27	0,540	115
		Kontrollbestimmung.			
1		0,265	1,32	0,294	123
2		0,578	2,89	0,5	109
3		0,764	3,82	0,688	105
4		0,962	4,81	0,823	111

Anisaldehydnatriumbisulfit. 240.

Nach der Gefriermethode in Wasser.

Nr.	Lösungsw.	Substanz	Prozent	Erniedr.	Molekulargew.
1	20,0	0,110	0,55	0,100	104
2		0,200	1,0	0,170	105
3		0,350	1,75	0,280	118
4		0,531	2,655	0,410	123
5		0,900	4,50	0,66	129

Kontrollbestimmung.

1	15,0	0,189	0,945	0,200	113
2		0,340	1,7	0,370	116
3		0,488	2,44	0,490	126
4		0,648	3,24	0,650	126
5		0,830	5,53	0,840	125

Bei Durchsicht vorstehender Tabellen werden wir finden, dass die Molekulargewichte sämmtlicher Aldehydnatriumbisulfitverbindungen im Durchschnitt die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes ergaben. Es scheint sonach ein starker Zerfall in die Jonen stattgefunden zu haben. Eine Thatsache, die auch später bei der elektrischen Leitfähigkeit dieser Salze beobachtet wurde.

Neben den Molekulargewichtsbestimmungen mit Hülfe der Raoult'schen Gefriermethode ist es durch die epochemachenden Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrochemie von Kohlrausch, Arrhenius, Ostwald und anderen ermöglicht worden, die Molekulargewichte der Salze auch durch das elektrische Leitungsvermögen festzustellen. Nach der elektrochemischen Theorie sind die Salze bei ihrer Lösung in Wasser nicht vollkommen als solche vorhanden, sondern dieselben sind, das eine mehr, das andere weniger, in ihre Komponenten, in ihre Jonen zerfallen. Sie bilden positiv und negativ elektrisch geladene Jonen, die frei beweglich

und unabhängig von einander sich in Lösung befinden. Diese Ansicht ist zuerst von Arrhenius ausgesprochen. Derselbe fand ferner, dass die veränderliche Leitfähigkeit darin seinen Grund habe, dass sich nicht alle Molekeln des Elektrolyts an der Leitung beteiligen, sondern nur ein mit steigender Verdünnung zunehmender Bruchteil. Nach seiner Ansicht ist der maximale Grenzwert der Leitfähigkeit erst dann erreicht, wenn alle Molekeln aktiv geworden sind. Das molekulare elektrische Leitvermögen steigt also mit der Verdünnung und nimmt ab mit der Konzentration der Lösungen [1]). Barth hat eine längere Arbeit über das elektrische Leitvermögen der schwefligen Säure und über die Salze derselben veröffentlicht und auch die zweifach schwefligsauren Salze in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen. Derselbe fand für die schweflige Säure folgende Zahlen:

V.	I.	II.	Mittel
32	177,8	177,2	177,2
64	215,4	214,4	214,4
128	248,2	248,7	248,5
256	278,6	279,5	279
512	302,6	304,1	303,3
1024	324,2	325,3	324,7.

Die sauren Sulfite der Alkalien zeigten noch vollständig dieselbe Eigentümlichkeit der schwefligen Säure; sie waren ebenfalls in zwei Jonen zerfallen.

HSO_2ONa.

V.	I.	II.	III.	Mittel.
32	80,8	80,7	81,2	80,9
64	84,7	84,5	85,1	84,7
128	88,7	88,4	89,1	88,7
256	92,4	92,2	92,9	92,5
512	95,7	95,6	96,3	95,8
1024	98,8	98,9	99,5	98,8.

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie, Bd. IX, S. 176.

HSO_2OK.

V.	I.	II.	III.	Mittel.
32	101,3	101,6	102,3	101,9
64	107,6	106,1	107	106,5
128	110,9	110,5	110,8	110,7
256	115,9	114,6	114,8	114,7
512	120	118,3	118,9	118,6
1024	121,8	121,9	121,8	121,8.

V.	$SO_2\frac{OH}{ONa}$	$SO_2\frac{OH}{OK}$
32	298,8	318,5
64	343,5	361,6
128	383	401,8
256	422	440,8
512	457,5	476,0
1024	481	498.

Die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der Aldehydnatriumbisulfitsalze wurde ausgeführt mit dem Ostwald'schen Apparat bei einer konstanten Temperatur von 25° und wurden für die einzelnen Salze die in den Tabellen angegebenen Werte enthalten. Volum bedeutet in den Tabellen den Verdünnungsgrad, W den angewendeten Widerstand, μ die gefundene Leitungszahl, die Zahl a die auf der rechten Seite der Wheatston'schen Brücke gefundenen Grösse.

Die Ausrechnung erfolgte nach der Formel

$$\mu = K \frac{a \cdot v}{b \cdot w}$$

Oenantholnatriumbisulfit.

Konstante 106,24.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	10	550	1,222	51,9301
	5	380	0,6129	52,0915
8	10	412	0,7007	59,5538
	20	585	1,410	59,91936
16	20	435	0,7699	65,4353
	10	280	0,3889	66,106
32	40	458	0,8450	71,8182
	30	391	0,6420	72,7531
64	30	254	0,3405	77,1727
	40	314	0,4579	77,801
128	40	202	0,2531	86,0459
	60	281	0,3908	88,5729
256	60	181	0,2210	101,7723
	100	271	0,3717	101,0228
512	100	164	0,1962	106,7227
	200	284	0,3967	107,8922
1024	200	177	0,2151	117,6742
	300	245	0,3245	129,02465
2048	300	151	0,1779	129,02465
	400	194	0,2403	130,92847

Kontrollbestimmung.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	10	552	1,232	52,3550
	5	380	0,6129	52,0915
8	10	411	0,6978	59,307
	20	584	1,404	59,664
16	20	435	0,7699	65,435
	10	279	0,3870	65,7838
32	40	460	0,8519	72,4046
	30	391	0,6420	72,7531
64	30	255	0,3423	77,5803
	40	315	0,4599	78,1256
128	40	204	0,2563	87,1338
	60	280	0,3889	88,1423
256	60	185	0,2270	102,8969
	100	279	0,3870	105,2540
512	100	169	0,2034	110,6391
	200	288	0,4045	110,0013
1024	200	184	0,2255	120,0212
	300	160	0,3514	127,4290
2048	300	153	0,1806	130,9828
	400	195	0,2422	131,7443

Valeraldehydnatriumbisulfit.

Konstante 106,24.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
2	2	260	0,3514	37,322
	10	646	1,825	38,7776
4	4	303	0,4347	46,182
	10	517	1,070	45,470
8	10	390	0,6393	54,3353
	20	558	1,262	53,629
16	20	420	0,7241	61,542
	30	520	1,083	61,3642
32	30	382	0,6181	70,0447
	40	450	0,8182	69,5404
64	60	410	0,6949	78,743
	100	536	1,155	78,5326
128	100	397	0,6584	89,5339
	200	567	1,309	89,003
256	200	428	0,7391	100,508
	300	530	1,128	102,2623
512	300	389	0,6367	115,444
	400	459	0,8484	115,3715
1024	400	330	0,4925	133,967
	500	382	0,6181	134,4859
2048	500	276	0,3812	165,8826
	700	347	0,5314	165,173

Kontrollbestimmung.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
2	2	275	0,3793	40,2468
	10	656	1,907	40,5199
4	4	310	0,4493	47,7336
	10	528	1,119	47,5530
8	10	402	0,6722	57,1316
	20	558	1,262	57,629
16	20	420	0,7241	61,542
	30	520	1,083	61,364
32	30	382	0,6181	70,0447
	40	460	0,8519	72,4046
64	60	420	0,7241	82,0569
	100	550	1,222	83,0881
128	100	410	0,6944	94,4975
	200	580	1,381	93,8991
256	200	439	0,7825	106,4099
	300	517	1,160	105,1634
512	300	401	0,6695	121,3912
	400	465	0,8692	118,200
1024	400	340	0,5152	140,1212
	500	393	0,6475	140,882
2048	500	283	0,3947	171,7572
	700	355	0,5504	171,0796

Benzaldehydnatriumbisulfit. 219.

Konstante 106,24.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	4	370	0,5873	62,3925
	10	592	1,451	61,6616
8	10	450	0,8181	69,540
	20	609	1,558	66,208
16	20	460	0,8519	72,404
	30	555	1,247	70,6566
32	30	404	0,6779	76,8214
	40	471	0,8904	75,6768
64	60	418	0,7182	81,3883
	70	457	0,8416	81,747
128	70	315	0,4599	89,3435
	100	395	0,6529	88,7860
256	200	412	0,7007	95,2862
	300	517	1,070	97,0042
512	300	374	0,5974	108,318
	400	445	0,8018	109,0345
1024	600	424	0,7361	133,4669
	900	528	1,119	135,261
2048	900	397	0,6584	159,171
	1000	435	0,7699	167,5144

Kontrollbestimmung.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	4	368	0,5823	61,8635
	10	593	1,457	61,9166
8	10	445	1,8018	68,1465
	20	660	1,500	63,744
16	20	463	0,7731	65,7073
	30	553	1,237	70,090
32	30	402	0,6722	76,1754
	40	471	0,8904	75,676
64	60	417	0,7153	81,0593
	70	456	0,8382	81,4174
128	70	314	0,4577	88,9162
	100	396	0,6556	89,1532
256	200	415	0,7094	96,4693
	300	514	1,058	95,9163
512	300	373	0,5949	107,8650
	400	440	0,7857	106,8401
1024	600	428	0,7483	135,6789
	900	526	1,110	139,1740
2048	900	397	0,6584	159,1714
	1000	430	0,7544	164,1419

Zimmtaldehydnatriumbisulfit.

Konstante 106,24.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	4	365	0,5748	58,2960
	10	590	1,439	58,3770
8	10	455	0,8349	67,7404
	20	625	1,667	67,6268
16	20	480	0,9231	74,8966
	30	580	1,381	74,3758
32	30	432	0,7606	82,2827
	40	505	1,020	82,7587
64	40	360	0,5625	91,2780
	50	420	0,7241	90,400
128	100	443	0,7953	103,243
	200	615	1,597	102,6592
256	200	455	0,8349	108,354
	300	556	1,252	108,354
512	500	550	1,222	126,909
	600	600	1,500	129,667
1024	1000	580	1,381	143,4224
	1500	670	2,630	140,054
2048	1500	535	1,151	152,714
	1800	580	1,381	159,358

Kontrollversuch.

Konstante 119.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
8	10	410	0,6129	66,1544
	20	583	1,398	66,5448
16	20	440	0,7857	74,7986
	40	612	1,577	75,0652
32	40	463	0,8622	82,1814
	50	536	1,105	84,1568
64	50	375	0,600	91,392
	100	546	1,203	91,6204
128	100	400	0,6667	101,5517
	200	572	1,336	101,749
256	200	415	0,7094	108,0203
	300	515	1,062	107,806
512	300	392	0,6477	130,932
	400	462	0,8587	130,793
1024	400	320	0,4706	143,363
	700	450	0,8182	142,432
2048	700	320	0,4706	163,844
	900	365	0,5748	155,650

Anisaldehydnatriumbisulfit.

Konstante 119.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	2	172	0,2077	49,432
	10	516	1,066	50,7416
8	10	375	0,600	57,12
	20	570	1,353	64,40
16	20	414	0,7065	67,2588
	40	585	1,410	67,116
32	40	440	0,7857	74,7986
	50	490	0,9608	73,174
64	50	342	0,5198	79,175
	60	389	0,6367	80,118
128	100	370	0,5873	89,457
	120	418	0,7162	91,163
256	200	402	0,6722	102,389
	300	500	1,00	101,546
512	300	370	0,5873	119,276
	500	497	0,9881	120,405
1024	700	470	0,8968	154,374
	900	535	1,151	155,840
2048	900	420	0,7241	196,077
	1000	440	0,7857	191,484

Kontrollbestimmung.

Vol.	W	Zahl a	Verhältnis	μ
4	2	180	0,2195	52,241
	10	530	1,128	53,692
8	10	385	0,6262	59,595
	20	545	1,222	57,611
16	20	416	0,7123	67,810
	40	585	1,410	67,116
32	40	445	0,8018	76,331
	50	500	1,000	76,16
64	50	350	0,5385	82,024
	60	392	0,6447	81,833
128	100	380	0,6129	93,356
	120	423	0,7331	93,054
256	200	390	0,6393	97,346
	300	485	0,9418	95,605
512	300	375	0,600	121,08
	500	495	0,9802	119,435
1024	700	475	0,9048	157,575
	900	534	1,146	155,163
2048	900	428	0,7483	202,632
	1000	465	0,8692	211,834

Nach den Resultaten bei den Bestimmungen des Molekulargewichts nach der Gefriermethode ist anzunehmen, dass in wässriger Lösung die Aldehyd-Bisulfitverbindungen grösstenteils in die Jonen $R\langle^{OH}_{SO_2O}$ und $\overset{+}{N}_a$ zerfallen und somit den Charakter der Salze einbasischer Säuren aufweisen. Für solche ist von Ostwald dargethan worden, dass sie für die Verdünnungen von v = 32 bis v = 1024 eine Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit um 10—13 Einheiten zeigen. Bei Durchmusterung obiger Tabellen findet man, dass die Zunahme das 3—8fache dieses Wertes beträgt. Auch für Natrium- und Kaliumbisulfit hat Barth eine anormal grosse Steigerung des äquivalenten Leitvermögens gefunden und erklärt dies aus einer oxydierenden Wirkung des Platinschwarzes an den Elektroden. Jedenfalls geht aus obigen Bestimmungen hervor, dass die Leitfähigkeit der Natriumbisulfit-Aldehyde dieselbe Grössenordnung wie diejenige des Natriumbisulfits selbst aufweist und dass es kaum möglich sein wird, die maximale Leitfähigkeit experimentell zuverlässig zu ermitteln.

Zum Schluss möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Beckmann, für die mir bei meinen Arbeiten erteilte Unterstützung an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Georg Röss, Sohn des Bergsekretärs Röss zu Clausthal, evangelischer Konfession, wurde am 18. Februar 1863 zu Friedrichshütte bei Iba geboren. Er besuchte zuerst die Privatschule seines Geburtsorts, dann die Realschule erster Ordnung zu Cassel und später das Gymnasium zu Clausthal. Nachdem er dann von Ostern 1884 bis Ostern 1890 die pharmaceutische Praxis absolviert hatte, studierte er zu Marburg Pharmacie und bestand dort Winter-Semester 1891 das pharmaceutische Staatsexamen. Hierauf studierte er zu Marburg Chemie und setzte dieses Studium Winter-Semester 1892 zu Erlangen fort.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen bezw. Uebungen der Herren Professoren und Dozenten:

in Marburg: Schmidt, Göbel, Melde, Plebe, Giesenhagen;

in Erlangen: Beckmann, Wiedemann, Oebbecke.

Allen diesen seinen verehrten Lehrern spricht der Verfasser seinen aufrichtigsten Dank aus für die Belehrung, die sie ihm haben zu Teil werden lassen.